28. 6. 2004

王 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

2003年 7月 1 日 REC'D 1 9 AUG 2004

PCT

Date of Application:

Application Number:

特願2003-189334

WIPO

[ST. 10/C]:

願

出

[JP2003-189334]

人

株式会社ブリヂストン

出 Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner,

Japan Patent Office

2004年 8月 5 日



【書類名】 特許願

【整理番号】 P242006

【提出日】 平成15年7月1日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

C08F136/08

CO8L 9/00

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂス

トン 技術センター内

【氏名】 鈴木 英寿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂス

トン 技術センター内

【氏名】 小澤 洋一

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム成分として、(A)シス-1,4-結合含量が99.0%以上且つ 3,4-結合含量が0.5%以下で、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100\mathbb{C})$ が20~110である合成ポリイソプレンゴムと(B)天然ゴムとを含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 (A) 合成ポリイソプレンゴムと(B) 天然ゴムとの総質量に対する(A) 合成ポリイソプレンゴムの質量の割合が5~60質量%であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 ゴム成分中の(A)合成ポリイソプレンゴムと(B)天然ゴムとの総含有率が40質量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物

【請求項4】 ゴム成分中の(A)合成ポリイソプレンゴムと(B)天然ゴムとの総含有率が80質量%以上であることを特徴とする請求項3に記載のゴム組成物

【請求項5】 前記ゴム成分100質量部に対して、補強性充填剤を10質量部以上配合してなることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項6】 前記ゴム成分100質量部に対して、補強性充填剤を30質量部以上配合してなることを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

【請求項7】 前記補強性充填剤が70m²/g以上の窒素吸着比表面積(N₂SA)のカーボンブラックを含むことを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

【請求項8】 前記補強性充填剤が180m²/g以上の窒素吸着比表面積(N₂SA)のシリカを含むことを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

【請求項9】 硫黄架橋性であることを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物

【請求項10】 タイヤのトレッド用であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項11】 タイヤのケーシング部材用であることを特徴とする請求項1に 記載のゴム組成物。 【請求項12】 請求項1~9のいずれかに記載のゴム組成物をトレッド又はケーシング部材に適用したタイヤ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物及びそれを用いたタイヤに関し、特に耐久性及び加工性に優れたゴム組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来、天然ゴムに類似した構造を有する合成ゴムとして、合成ポリイソプレンゴム(IR)が開発され、タイヤ等のゴム製品に広く使用されている。ここで、ポリイソプレンゴムの力学特性は、主にシス-1,4-結合含量及び分子量に支配され、また、加工性は、分子量と共に分岐の割合やゲル量等に支配される。

[0003]

上記のように合成のポリイソプレンゴムは、天然ゴムに類似した構造を有するものの、天然ゴムのシス-1,4-結合含量が99%以上であるのに対し、合成のポリイソプレンゴムはシス-1,4-結合含量が高くても98%程度であり、この僅かな構造上の差によって、合成のポリイソプレンゴムは天然ゴムよりも力学特性に劣ると考えられている。そのため、更にシス-1,4-結合含量が高く、力学特性に優れたポリイソプレンゴムの開発が求められていた。また、工業的な実用性の観点から、分岐の割合やゲル量が少なく、加工性に優れたポリイソプレンゴムが求められている。

[0004]

また、ポリイソプレンゴムと天然ゴムとのブレンドにより、加工性と力学特性のバランスに優れたゴム組成物が得られることが知られているが、該ゴム組成物においてポリイソプレンゴムの割合を増加させると、ゴム組成物の力学特性が低下する問題があった。この低下をもたらす原因としては、前述したシス-1,4結合含量以外にも3,4-結合含量等のミクロ構造差、天然ゴム由来のその他の構造要因差が考えられるが、それらの何れが主因であるかは明確ではなかった。

[0005]

これに対し、シス-1,4-結合含量が98.5%以上のポリイソプレンゴムを製造する技術が開発されている(特許文献 1 参照)。また、最近、シス-1,4-結合含量がほぼ100%と、非常にシス-1,4-結合含量が高いポリイソプレンゴムが開発され、発表された(非特許文献 $1 \sim 2$ 参照)。しかしながら、特許文献 1 及び非特許文献 $1 \sim 2$ では、天然ゴムとポリイソプレンゴムとをプレンドしたゴム組成物の力学特性と加工性とのバランスについては言及されておらず、その工業上の有用性は明らかではなかった。

[0006]

【特許文献1】

国際公開第02/38635号

【非特許文献1】

会田昭二郎, 土肥義治, 兼子久美子, 堀内昭, 若槻康雄, 日本化学会第83春季年会講演予稿集

【非特許文献2】

理化学研究所,"次世代高性能タイヤ用合成ゴムの開発に成功", [online], 平成15年3月18日, インターネット<URL:http://www.riken.go.jp/w-world/info/release/press/2003/030318/index.html>

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、シス-1,4-結合含量が非常に高いポリイソプレンゴムを含み、且つ力学特性と加工性とのバランスに優れたゴム組成物を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、シス-1,4-結合含量が非常に高く、且つムーニー粘度が特定の範囲にあるポリイソプレンゴムを含むゴム組成物が、耐摩耗性及び耐久性等の力学特性と加工性とのバランスに優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009]

即ち、本発明のゴム組成物は、ゴム成分として、(A)シス-1,4-結合含量が99.0%以上且つ3,4-結合含量が0.5%以下で、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100\mathbb{C})$ が20~110である合成ポリイソプレンゴムと(B)天然ゴムとを含むことを特徴とする。

[0010]

本発明のゴム組成物の好適例においては、(A)合成ポリイソプレンゴムと(B) 天然ゴムとの総質量に対する(A)合成ポリイソプレンゴムの質量の割合[即ち(A)の質量/{(A)の質量+(B)の質量}×100]が5~60質量%である。

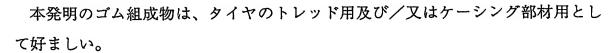
[0011]

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、ゴム成分中の(A)合成ポリイソプレンゴムと(B) 天然ゴムとの総含有率が40質量%以上である。ここで、ゴム成分中の(A)合成ポリイソプレンゴムと(B) 天然ゴムとの総含有率は80質量%以上であるのが更に好ましい。

[0012]

本発明のゴム組成物において配合される充填剤としては、特に限定されるものではないが、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウム等の通常ゴム工業で用いられるものが使用できる。カーボンブラックとしては、例えば、SAF、HAF、ISAF、FEF、GPF等の種々のグレードのカーボンブラックを使用することができる。好ましくは、70m²/g以上の窒素吸着比表面積(N2SA)のカーボンブラックを用いるのが好ましい。また、シリカとしては特に限定されないが、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカが好ましい。好ましくは180m²/g以上の窒素吸着比表面積(N2SA)のシリカを用いるのが好ましい。これら充填剤は単独で又は2種以上のものを混合して用いることができる。これら充填剤の総配合量は、ゴム成分100質量部に対し、10質量部以上、好ましくは30~120質量部、更に好ましくは40~80質量部の範囲である。また、本発明のゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。

[0013]



[0014]

また、本発明のタイヤは、上記のゴム組成物をトレッド又はケーシング部材に 適用したことを特徴とする。

[0015]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、ゴム成分として、 (A) シス-1, 4-結合含量が99.0%以上且つ3, 4-結合含量が0.5%以下で、ムーニー粘度ML $_{1+4}$ (100 $^{\circ}$ C)が20 $^{\circ}$ 110である合成ポリイソプレンゴムと (B) 天然ゴムとを含むことを特徴とする。該ゴム組成物に含まれるポリイソプレンゴム (IR)は、シス-1, 4-結合含量が非常に高く且つ3, 4-結合含量が非常に低いため、天然ゴムと同等の力学特性を有する。また、該ポリイソプレンゴムは、ムーニー粘度が所定の範囲にあるため、加工性に優れる。

[0016]

上記ゴム組成物に含まれるポリイソプレンゴムのシス-1,4-結合含量が99.0%未満では、伸張結晶性が低く、力学特性が低下する。また、上記ポリイソプレンゴムの3,4-結合含量が0.5%を超えると、伸張結晶性が阻害され、力学特性が低下する。更に、上記ポリイソプレンゴムのムーニー粘度ML₁₊₄(100℃)が20未満では、耐摩耗性、耐久性等の力学特性が低下し、110を超えると、製造が困難になると共に加工性が低下する。なお、上記ポリイソプレンゴムは、特に限定されるものではないが、数平均分子量が50,000~1,500,000であるのが好ましく、100,000~750,000であるのが更に好ましい。

[0017]

上記ポリイソプレンゴムは、上記非特許文献 $1\sim 2$ 等を参照してガドリニウムメタロセン錯体の存在下でイソプレンを重合することで製造できる。例えば、Kaita, S.; Hou, Z,; Wakatsuki, Y. Macromol. Rapid Commun. in pressに記載の方法で $(C_5Me_5)_2Gd[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2Gd(C_5Me_5)_2$ (ガドリニウムメタロセン錯体)を合成し、不活性ガス雰囲気下、ガラス瓶中で該ガドリニウムメタロセン

錯体、 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 、 Al^iBu_3 の順にトルエンに溶解し、封管後イソプレンモノマーを添加して、重合を行う。重合は室温以下で行うのが好ましく、重合温度を下げるに従い、得られるポリイソプレンゴムのシス-1, 4-結合含量が増加し、-40Cでは99.9%以上のシス-1, 4-結合含量で0.1%以下の3, 4-結合含量のポリイソプレンゴムが得られる。上記ポリイソプレンゴムのミクロ構造は、 1H - 1H NMR及び ^{13}C - 1H NMR及び 1H NMR

[0018]

また、上記イソプレンゴムは、上記特許文献1に従って、共役ジエンモノマー、希土類金属の有機リン酸塩、アルキルアルミニウム(アルキル化剤)及びアルキルアルミニウムハライド(ハロゲンドナー)の存在下、アルキル化剤/希土類金属塩のモル比を1~5の範囲とし、5℃以下の温度でイソプレンを重合することによっても製造できる。

[0019]

本発明のゴム組成物のゴム成分としては、上記ポリイソプレンゴムの他、天然ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム等が挙げられる。これらゴム成分は、単独で用いても、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0020]

本発明のゴム組成物のゴム成分は、(A)合成ポリイソプレンゴムと(B)天然ゴムとの総質量に対する(A)合成ポリイソプレンゴムの質量の割合が5~60質量%であるのが好ましい。(A)合成ポリイソプレンゴムの割合が5質量%未満では、(A)合成ポリイソプレンゴムを含有する効果が小さく、ゴム組成物の加工性と力学特性とのバランスが向上しない。また、(A)合成ポリイソプレンゴムの割合が60質量%を超えると、ゴム組成物の耐摩耗性、耐久性が低下すると共に、ロール密着性が悪化する。

[0021]

また、本発明のゴム組成物のゴム成分は、(B)天然ゴムを含むことを要し、(A)合成ポリイソプレンゴムの含有率と(B)天然ゴムの含有率との和は、全

ゴム成分の40質量%以上であるのが好ましく、80質量%以上であるのが更に好ましい。前記含有率の和が40質量%未満では、目的とする性能が得られないことがある。

[0022]

本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して、充填剤を10質量部以上、好ましくは30~120質量部、更に好ましくは40~80質量部の範囲で配合してなるのが好ましい。上記充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウム等の通常ゴム工業で用いられるものが使用できるが、カーボンブラックやシリカ等の高補強性の補強性充填剤が好ましい。このような充填剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これら補強性充填剤の配合量がゴム成分100質量部に対して10質量部未満では、ゴム組成物の強度が不充分で、耐摩耗性、耐久性等の力学特性が低下する。なお、補強性充填剤の配合量は、ゴム組成物の混練時の作業性の観点から、30~120質量部の範囲が好ましく、40~80質量部の範囲が更に好ましい。ここで、本発明のゴム組成物においては、加工性に優れた上記ポリイソプレンゴムが含まれているため、高補強性の充填剤を多量に配合することができる。また、上記ゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。ゴム組成物が硫黄で架橋された加硫ゴムは、タイヤ部材として充分な強度を有する。

[0023]

上記補強性充填剤としては、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $70m^2/g$ 以上のカーボンブラックが好ましい。 N_2SA が $70m^2/g$ 以上のカーボンブラックとしては、HAF級、ISAF級、SAF級のカーボンブラックが挙げられる。 N_2SA が $70m^2/g$ 以上のカーボンブラックは、ゴムの補強性に優れる一方、混練時の作業性等の加工性に劣るが、本発明のゴム組成物は、加工性に優れた上記ポリイソプレンゴムを含んでなるため、高補強性のカーボンブラックを配合しても、ゴム組成物の加工性が良好である。 N_2SA が $70m^2/g$ 未満のカーボンブラックは、ゴムの補強性が低く、ゴム組成物の力学特性を充分に向上させることができない。

[0024]

また、本発明のゴム組成物に補強性充填剤として使用できるシリカは、窒素吸

着比表面積 (N_2SA) が $180m^2/g$ 以上であるのが好ましい。 N_2SA が $180m^2/g$ 未満のシリカを用いると、充分な補強性が得られないことがある。

[0025]

本発明のゴム組成物には、上述のゴム成分、カーボンブラック及びシリカ等の補強性充填剤の他、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、シランカップリング剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

[0026]

本発明のゴム組成物は、トレッドやケーシング部材等のタイヤを構成するあらゆるゴム部材に適用することができる。これらタイヤ部材の中でも、該ゴム組成物はトレッドに好適であり、キャップ・ベース構造のトレッドのキャップゴム及びベースゴムとして特に好適に用いられる。また、本発明のゴム組成物は、加工性が良好であるため、あらゆるケーシング部材に適用でき、特に、ベルト、カーカスプライ、ベルト補強層等の圧延部材に好適である。また、本発明のゴム組成物は、クッションゴム、ビードフィラーゴム等の押出部材にも好適である。

[0027]

本発明のタイヤは、前記ゴム組成物を適用したことを特徴とし、重荷重用タイヤとして特に好適である。本発明のタイヤは、前述の加工性の良好なゴム組成物を用いているため、生産性が良い。また、該ゴム組成物が力学特性に優れるため、本発明のタイヤは、耐摩耗性や耐久性に優れる。本発明のタイヤは、上記ゴム組成物を用いる限り特に制限はなく、通常の方法で製造することができる。

[0028]

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施 例に何ら限定されるものではない。

[0029]



不活性ガス雰囲気下にて、充分に乾燥した1リットル耐圧ガラス瓶にジメチルアルミニウム $(\mu$ -ジメチル) ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ガドリニウム $[(C_5Me_5)_2Gd(\mu-Me)_2AlMe_2]$ 1.29g及びトリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート $[[Ph_3C][B(C_6H_5)_4]]$ 2.31gを入れ、トルエン250mLにて溶解させた。この溶液に、1Mトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液25mLを添加し、室温にて1時間放置し、-20 $\mathbb C$ に冷却した。この溶液に12.5質量%に調製したイソプレン/トルエン溶液340gを仕込み、-20 $\mathbb C$ にて3時間の重合反応を行った。その後、老化防止剤BHTのメタノール5%溶液2mLを加えて反応を停止し、更に微量の塩酸を含むエタノール中で再沈澱を行った。分離した重合体をドラフト内で風乾した後、60 $\mathbb C$ の真空オーブン内で4時間乾燥し、ポリイソプレンゴムAを38.7g、91%の収率で得た。

[0030]

得られたポリイソプレンゴム A の G P C による数平均分子量は (Mn) は982,600 、 M_W/M_D は2.01であった。また、ミクロ構造を、 $^{13}C-NMR$ の15.5~16.5ppm (1,4-トランスユニット)、18.0~19.0ppm (3,4-ユニット)、23.0~24.0ppm (1,4-シスユニット)の積分比から求めたところ、シス-1,4 結合含量が99.6%、トランス-1,4 結合含量が0%、3,4-結合含量が0.4%であった。

[0031]

また、JISK6300に準拠して、得られたポリイソプレンゴムのムーニー 十 十 十 2 1 + 4 (100°C)を測定したところ、81であった。

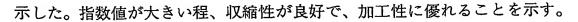
[0032]

上記ポリイソプレンゴムを用いて、表1に示す配合処方のゴム組成物を調製し、下記の方法で、該ゴム組成物の加工性、耐摩耗性及び耐久性を評価した。

[0033]

(1)加工性(ミル収縮試験)

ロール温度70℃の3インチロール上で、ロール間隔2mmにて未加硫ゴムを巻き付け2分間ロールを回転する。その後、回転停止して1分間放置し6cmの線を切り出す。3分間静置し、6cmのラインの収縮度を測定し、比較例6を100として指数表



[0034]

(2) 耐摩耗性

JIS K6264に準拠して、ランボーン摩耗試験機により室温で摩耗量を 測定し、該摩耗量の逆数を算出し、比較例6を100として指数表示した。指数値 が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性が良好であることを示す。

[0035]

(3) 耐久性(耐屈曲亀裂成長性)

JIS K6260に準拠して、屈曲亀裂成長試験を実施し、亀裂長さが12mmとなるまでの屈曲回数を求め、比較例6を100として指数表示した。指数値が大きい程、屈曲回数が多く、耐屈曲亀裂成長性が良好で耐久性に優れることを示す

[0036]



			研存应	軍怖例	実施例	比較例 比較例	比較例	比較例 比較例	比較例	比較例	比較例
					۲,		2	က	4	ນ	9
	(BSS#3)		- 6	75	20	96	75	50	1	ı	100
	大流させ (NOOm) +*!! ハップ・ハット *1		3 9	25	50	1	ı	İ	100	l	I
	+ "1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1		2 1	1	1	10	25	50		100	1
	キーボン・ルック 米3		55	50	50	22	20	50	50	20	20
4	ルー・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一	(暗魯剝)	6	2	2	2	2	2	2	2	2
<u> </u>	サルボー対応、*4		-	-	-	-	-	-	1	-	-
	布に砂井州の一十				8	က	ဗ	က	3	3	က
	世野年 中政伊泽如107 *5		200	0.8	0.8	8.0	0.8	9.0	9.0	0.8	0.8
	海警先通用504 · 5		-	-	-	-	-	-	-	1	-
	有 與		- 12	191	138	108	109	115	143	126	100
		(42 米年)	101	00	00	8	26	93	97	85	100
基計	前棒粘性	(相数)	5 5	66	S	27	84	79	86	70	100
	耐久性		3/	44	2	٥					

[0037]

- *1 上記ポリイソプレンゴム製造例1により製造.
- *2 JSR(株)製, IR2200, シス-1,4-結合含量=98.0%, 3,4-結合含量=2.0%, ML₁₊₄(1 00℃)=82.

- *3 N339, 東海カーボン製, N2SA=93m²/g.
- *4 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン,大内新興化学(株)製,ノクラック6C.
- *5 N, N' -ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアソ゛リルスルフェンアミト゛, 大内新興化学工業(株)製, ノクセラー DZ.

[0038]

表1から、実施例のゴム組成物は、比較例6のゴム組成物に比べ、加工性が大幅に向上しており、また、耐摩耗性及び耐久性の低下が抑制されており、加工性と力学特性のバランスが良好であった。一方、比較例1~5のゴム組成物は、比較例6のゴム組成物に比べ、加工性が向上するものの、耐摩耗性及び耐久性の低下が大きかった。

[0039]

【発明の効果】

本発明によれば、シス-1,4-結合含量が非常に高く、3,4-結合含量が非常に低く、更にムーニー粘度が特定の範囲にあるポリイソプレンゴムを含むことを特徴とする、耐摩耗性及び耐久性等の力学特性と加工性とのバランスに優れたゴム組成物を提供することができる。また、かかるゴム組成物を用いた、生産性、耐摩耗性、耐久性に優れたタイヤを提供することができる。



【要約】

【課題】 シス-1,4-結合含量が非常に高いポリイソプレンゴムを含み、且つ力学特性と加工性とのバランスに優れたゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム成分として、 (A) シス-1, 4-結合含量が99.0%以上且つ 3, 4-結合含量が0.5%以下で、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ が20~110である合成ポリイソプレンゴムと (B) 天然ゴムとを含むことを特徴とするゴム組成物である。該ゴム組成物としては、 (A) 合成ポリイソプレンゴムと (B) 天然ゴムとの総質量に対する (A) 合成ポリイソプレンゴムの質量の割合が5~60質量%である態様や、ゴム成分中の (A) 合成ポリイソプレンゴムと (B) 天然ゴムとの総含有率が40質量%以上である態様が好ましい。

【選択図】 なし

特願2003-189334

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月27日

住所

新規登録 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン